Docket No.: PTGF-03064US

(HIR.141) 95 B/ IFW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re patent application

Takemasa Yasukawa

Attorney Docket No: PTGF-03064US

Serial No.:

10/529,254

Group Art Unit:

2823

Filing Date:

March 25, 2005

Examiner:

Kebede, Brook

For:

WHITE LIGHT EMITTING DEVICE

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

PRIOR ART SUBMISSION

Sir:

For the possible benefit of anyone subsequently evaluating the scope and/or validity of the above patent, it is respectfully requested that the following reference cited in the corresponding Chinese Office Action dated February 2, 2007, be placed in the file wrapper:

1. Chinese Patent Publication 1349262 A, dated May 15, 2002.

The undersigned has not reviewed the teachings of these references in detail and thus, makes no representations concerning their relevancy or materiality.

No fees are believed to be necessary, however, please charge any deficiencies in fees and credit any overpayment of fees to Attorney's Deposit Account No. 50-0481.

Respectfully submitted,

Date:

McGinn IP Law Group, PLLC

8321 Old Courthouse Road, Suite 2007

Vienna, VA 22182-3817

(703) 761-4100

Customer No. 21254

John W. Fitzpatrick

Registration No. 41,018

Sean M. McGinn

Registration No. 34, 386

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. C17

NU. ZUZU

HOLL 33/00

C09K 11/00 C09K 9/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01138578,2

[43]公开日 2002年5月15日

[11]公开号 CN 1349262A

[22]申请日 2001.10.14 [21]申请号 01138578.2

[30]优先权

[32]2000. 10. 17 [33]DE [31]10051242. 9

[71]申申人 盛家菲利浦电子有限公司

地址 荷兰艾恩德福芬

[72]发明人 T·于斯特尔 C·R·隆达 W·迈尔

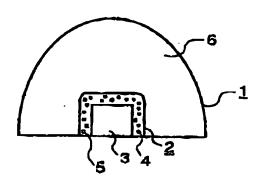
P・施米御特 V・U・維勒

[74] 會利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 刘元金 罗才希

校利要求书1页 说明书7页 附图页数1页

[54]发明名称 有包膜荧光粉的发光器件 [57] 無寒

本发明公开了一种含有发光二极管和荧光粉层的发 光整件(1)。为了延 长该发光器件(1)的使用寿命,荧 光粉层(2)中的荧光粉(4)有防水包膜。



知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

- 1. 一种发光器件(1),它具有至少一个发光二极管(3)和荧光粉层(2), 该荧光粉层(2)包含至少一种包膜的荧光粉(4)。
- 料和玻璃材料的组中。
 - 3. 如权利要求 2 的发光器件,其特征在于有机材料选自包含乳胶和聚有机 硅氧烷的组中。
- 4. 如权利要求 2 的发光器件,其特征在于玻璃材料选自包含硼硅酸盐、磷 10 硅酸盐和碱金属硅酸盐的组中。
 - 5. 如权利要求2的发光器件,其特征在于无机材料选自包含氧化物、硼酸 盐、磷酸盐、以及这些材料的组合的组中。
- 6. 如权利要求 5 的发光器件,其特征在于磷酸盐是正磷酸盐 MPO。,其中 M选自包括Al、La、Sc、Y和Lu的组中,或是链长n在10½106之间并且组成 15 为 (Mo.PO₃)。的多磷酸盐,其中 M 选自 Ca、Sr 和 Ba 的组中。
 - 7. 如权利要求 1 的发光器件, 其特征在于荧光粉 (4) 选自包含氧化物荧 光粉、硫化物荧光粉、铝酸盐荧光粉、硼酸盐荧光粉、钒酸盐荧光粉和硅酸盐 荧光粉的组中。
- 8. 如权利要求 7 的发光器件, 其特征在于铝酸盐炭光粉选自包含 20 Y₃Al₂O₁₂:Ce, (Y,Gd)₃(Al,Ga)₅O₁₂:Ce 和 BaMgAl₁₀O₁₇:Bu,Mn 的组中。
 - 9. 如权利要求 7 的发光器件,其特征在于硫化物荧光粉选自包含 SrS:Eu、 SrGa₂S₄:Eu、 (Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)₂S₄:Eu、 SrY₂S₄:Eu、 (Ca,Sr)S:Eu、 (Mg,Ca)S:Eu、 SrS:Ce、CaS:Ce、 CaLa,S,:Ce 和 CaS:Ce,Eu 的组中。
- 10. 上述权利要求中的任何一种发光器件,其特征在于荧光粉层 (2) 含有 用 SiO, 和硅酸盐包膜的 SrS:Eu。

<u>说 明</u> 书

有包膜荧光粉的发光器件

5 发明领域

25

本发明涉及一种具有至少一个发光二极管和一个荧光粉层的发光器件。 技术背景

多年来人们早已知道固态光源,例如发光二极管,尤其是半导体二极管。 半导体二极管的光发射是基于正向偏置的半导体中 pn 跃迁的跃迁区域中电子 10 空穴对(激子)的重组。半导体带宽的大小大体上决定了发射光的波长。

发射可见光的半导体二极管也被用于彩色显示器中。这些彩色显示器中,红、绿和蓝三种基本色由发红光、绿光和蓝光的半导体二极管的阵列产生。但是,问题是,如何能实现逼真地再现彩色图像,尤其是真正再现图像中的绿色和蓝色。

15 发出UV辐射的半导体二极管的发展已使用二极管寻址的彩色图像荧光屏上显示真实彩色图像的可能性增加了。可发出 UV 辐射的半导体二极管与可将 UV 辐射转换为可见光的荧光粉的组合致使利用半导体二极管显示任意所需要 的可见光的颜色以及白色成为可能。这种彩色显示器是已知的,例如从 DE 19800983 A1 可获知。假如使用适宜的荧光粉,此原理也适用于发射紫光或蓝 光的半导体二极管。

与常规的灯相比,发光半导体二极管主要的优点是它们稳定性好,进而其使用寿命长。对于用二极管寻址的彩色图像荧光屏。其限制因素可能是在荧光粉层中使用的荧光粉的稳定性。由于荧光粉没有与周围环境完全隔离,水敏性荧光粉可被空气中的湿气水解。在高温高湿环境的影响下相对稳定的荧光粉也可被水解。荧光粉层中荧光粉的降解缩短了发光器件的使用寿命。发明概述

本发明的目的是提供一种发光器件,它具有发光二极管和荧光粉层,并且使用寿命有所改善。

该目的是通过具有至少一个发光二极管和荧光粉层的发光器件来实现 30 的,上述荧光粉层包含一种包膜的荧光粉。

CHINA SCIENCE

由空气中的湿气导致的降解可通过在荧光粉颗粒上涂覆致密的防水膜来抑制。

优选的涂层选自包含有机材料、无机材料和玻璃材料的组中。

优选的有机材料选自包含乳胶和聚有机硅氧烷的组中。

5 此外优选的玻璃材料选自包含硼硅酸盐、磷硅酸盐和碱金属硅酸盐的组中。

此外优选的无机材料选自包含氧化物、硼酸盐、磷酸盐,以及这些材料的组合的组中。

这些有机、玻璃型或无机材料在荧光粉颗粒上形成了薄的不溶于水的涂 10 层,它们不与荧光粉反应,并且 UV 辐射或波长在 410-450mm 之间的辐射不会 使它们降解。而且,它们是无色的,因而不会影响荧光粉的色度值。

一种有利的实施方式,其特征在于磷酸盐是正磷酸盐 MPO_4 ,其中 M 选自包含 Al、La、Sc、Y 和 Lu 的组中; 或是链长 n 在 10^{l} ~ 10^{6} 之间并且组成为 $(M_{oc}PO_3)_n$ 的多磷酸盐,其中 M 选自 Ca、Sr 和 Ba 的组中。

15 上述磷酸盐在荧光粉上形成了特别令人满意的具有致密表面的密闭膜。

优选的荧光粉选自包含氧化物荧光粉、硫化物荧光粉、铝酸盐荧光粉、硼酸盐荧光粉、钒酸盐荧光粉和硅酸盐荧光粉的组中。

上述荧光粉与适当的激活剂合并可以有效地将 UV 辐射或蓝光转换成波长较长的可见光。

20 选自包含 Y,AL,O₁₂:Ce、(Y,Gd)₃(AL,Ga)₅O₁₂:Ce 和 BaMgAl₁₀O₁₇:Bu,Mn 的组中的铝酸盐荧光粉是优选的。

尤其是,具有特殊涂层的 $Y_1AI_1O_{12}$:Ce 当用蓝光激发时是高效的发黄光的 荧光粉。

选自包含 SrS:Eu、SrGa,S₄:Eu、(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga),S₄:Eu、SrY₂S₄:Eu、 25 (Ca,Sr)S:Eu、(Mg,Ca)S:Eu、SrS:Ce、CaS:Ce、CaLa,S₄:Ce和CaS:Ce,Eu的组中的硫化物荧光粉是特别优选的。

尤其是含有硫化物例如 SrS:Eu 的荧光粉可被空气中的湿气水解,其反应方程式为

SrS+2H₂O-Sr (OH) ₂+H₂S

30 因此相应地通过包膜,优选用硅酸盐包膜使其稳定。

特别优选的荧光粉层包含用 SiO2和硅酸盐包膜的 SiS:Eu。 发明详述

下面将参考附图和四个实施方式详细地解释本发明,其中:图1表示一个发光器件。

5 如图 1 所示,在最简单的情况下,发光器件 1 包括一个可发射 UV 辐射或 蓝光的二极管 2 以及涂覆于二极管 3 上的荧光粉层 2。此实施方式中荧光粉层 2 含有一个透明层 5,该透明层 5 中包含具有防水涂层的荧光粉 4。透明层 5 的材料可以是,例如,聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、环氧树脂、聚丙烯、聚碳酸酯或一些其它的聚合物。

10 作为一种大规模生产的制品,这样的发光器件1通常被封装在环氧外壳6中,即那里模压的环氧树脂透镜。该透镜用于改善从发光器件1发出的光的导向。此实施方式中的荧光粉层2可选择性地涂覆于透明层5和环氧外壳6之间。该荧光粉层也可作为一种涂层涂覆在环氧外壳6的外部。此时,荧光粉层2可包含由包膜的荧光粉4制备出的荧光粉。另外一个实施方式中,荧光粉层2由 15 环氧树脂和添加的包膜荧光粉4形成。该实施方式中荧光粉层2形成了环氧外壳6。

例如,如果该发光器件要发白光,则<u>荧光粉</u>层将含有一种发红光、发蓝光和发绿光的荧光粉的物理混合物。

大尺寸的平面显示器可以很容易地通过发光二极管 3 的阵列制得。发光二 20 极管 3 的此阵列可以用压印有荧光粉层 2 的玻璃板罩着。该荧光粉层 2 含有发 红、绿和蓝光的荧光粉,它们以排列成三角形的三点方式涂覆。

发UV光的二极管 3 可含有,例如,InGaN 或 GaN。该 UV 发光二极管 3 的最大发射波长在 370~410nm 之间,其半宽度值 FWHM < 50nm。发出的蓝光 波长在 410~450nm 之间的二极管 3 可含有,例如,InGaN/AIGaN 结构。为发 UV 或蓝光的二极管 3 提供了电能供应装置以维持光的发射。这些装置包含至少两个电极。

用于荧光粉层 2 的荧光粉可以是,例如,氧化物荧光粉、硫化物荧光粉、 铝酸盐荧光粉、硼酸盐荧光粉、钒酸盐荧光粉或硅酸盐荧光粉。尤其是,可用 下面的荧光粉: Y₃Al₅O₁₂:Ce、(Y₅Gd)₅(Al₅Ga)₅O₁₂:Ce 、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu₂Mn、

30 Y₂O₂S:Eu,Bi , YVO₄:Eu,Bi , YBO₃:Ce,Tb, (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu, Ca₂MgSi₂O₇:Eu ,



Sr₂CeO₄:Eu 、SrS:Eu 、SrGa₂S₄:Eu 、 (Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)₂S₄:Eu 、 SrY₂S₄:Eu 、 (Ca,Sr)S:Eu 、 (Mg,Ca)S:Eu 、SrS:Ce 、CaS:Ce 、CaLa₂S₄:Ce 與 CaS:Ce,Eu 。

荧光粉 4 的颗粒上包覆着薄的均匀防水层。防水层的厚度通常为 0.001~0.2μm,它如此薄以致于光子可以穿过而基本没有什么能量损失。

5 进行包膜可用不同的方法,这将取决于所用的包膜材料。

用乳胶对荧光粉 4 包膜时,将乳胶溶解于有机溶剂中。然后使荧光粉 4 悬浮在该溶液中。通过加入一种乳胶不溶解于其中的溶剂将乳胶沉积在荧光粉 2 的颗粒上。过滤并干燥包膜的荧光粉后,将乳胶在更高的温度下熔化。

将聚硅氧烷与荧光粉 4 直接混合可得到用聚硅氧烷包膜的荧光粉。或者也 10 可将聚硅氧烷先溶于有机溶剂中,随后将荧光粉 4 悬浮于该溶液中。溶剂蒸发 后,可用热引发、催化引发或自由基引发使粘附在荧光粉 4 颗粒上的聚硅氧烷 交联。

为了从硼硅酸盐、磷硅酸盐或碱金属硅酸盐生产玻璃型涂层,将硅酸盐的 胶体溶液,例如硅酸钾或硅酸钠加入氢氧化铵溶液中。加入炭光粉 4 后,激烈 15 搅拌得到的混合物。将包膜的荧光粉 4 过滤出来并且在 100°C 下干燥。

在有些情况下,除硅酸盐材料外还含有 SiO₂的涂层可能会更有利。为生产这种涂层将硼硅酸盐、磷硅酸盐或碱金属硅酸盐的胶体溶液加入氢氧化铵溶液中。加入荧光粉 4 后,将溶于乙醇中的正硅酸四乙基酯溶液加入该混合物中,激烈搅拌得到的混合物。将包膜的荧光粉 4 吸干并且在 100°C 下干燥。

20 为了增强稳定性,也可提供第二包膜层。为了达到此性能,同上所述将硼硅酸盐、磷硅酸盐或碱金属硅酸盐的胶体溶液加入氢氧化铵溶液中。首先将己包膜的荧光粉 4 加入该混合物中,随后加入溶于乙醇中的正硅酸四乙基酯溶液。经激烈搅拌后,将二次包膜的荧光粉 4 吸干并且在 100°C 下干燥。

为了用无机材料进行包膜,制备了含有所需包膜材料,例如氧化物、硼酸 25 盐、磷酸盐或这些包膜材料组合的悬浮液。

用氧化物例如 MgO、Al₂O₃、或 SiO₂包膜时,所用的起始化合物是一种水 30 溶性金属盐,尤其是水溶性硝酸盐、醋酸盐、乙酰丙酮或柠檬酸盐。将这些金

30

属盐中的一种或几种溶解在水中制得了包膜溶液,并且将 PH 值调至 7。将欲包膜的荧光粉 4 分散在该溶液中。在搅拌的同时使由此得到的荧光粉 4 的水悬浮液与氨气氛保持接触,直至悬浮液的 PH 值增至 9.5,并且有氧化物或者氢氧化物沉淀在荧光粉颗粒上。将包膜的荧光粉 4 过滤并且干燥。如果此时荧光粉是 被氢氧化物包膜,随后可在更高的温度下煅烧以使氢氧化物转变成相应的氧化物。

对于用 SiO₂包膜的荧光粉 4,优选首先制备可水解的硅酸酯单体,例如正硅酸四乙基酯的溶液。加入荧光粉 4 后,对得到的混合物进行激烈搅拌,接着将溶剂,如乙醇除去。将包膜的荧光粉 4 暴露在 80°C下充满饱和水蒸气的环境10 中,从而得到致密、封闭的 SiO₂包膜。

此外可水解的硅酸酯可以预先部分地浓缩。为此,硅酸酯单体溶液与催化量的稀盐酸混合,并且在回流条件下加热 24 小时。接着通过蒸馏将溶剂和任何未预先浓缩的硅酸酯除去。

用正磷酸盐包膜时,所用的起始化合物是具有组成为 MX, vyH, O 的一种可 溶解的金属盐,其中 M 代表金属 Al、So、Y、Lu 和 La 中的一种,X 代表这些 阴 离 子 CH₃COO 、RO、NO、CI、CH₃COCH-C(O)CH, 和 OOCCH₂CH(OH)(COO)CH₂COO中的一种或几种,y 代表大于或等于 0 的数。水通常用作溶剂。

在该溶液中加入磷酸,优选 85%的磷酸和尿素。将所得的溶液过滤,优选 20 用薄的尼龙滤膜过滤,然后加入荧光粉 4。在搅拌的同时加热该悬浮液直至悬 浮液的 PH 值为 7。冷却至室温后,将包膜的荧光粉 4 过滤、洗涤并且干燥。

为了用多磷酸盐进行包膜,将多磷酸盐的水溶液加入待涂覆的荧光粉 4 的 悬浮液中。多磷酸盐的组成为 (MosPO₃)。,其中 M 选自 Ca、Sr 和 Ba 的组中,并且链长 n 在 10~10⁶之间。将 Ca、Sr 和 Ba 的水溶性盐的水溶液加入此悬浮液中。通过添加氨或钠的碱液使悬浮液的 PH 值保持在碱性区域内。将包膜的荧光粉 4 过滤、洗涤并且干燥。

为了用砌酸盐进行包膜,将砌酸酯的乙醇溶液加入待涂覆的荧光粉 4 的悬浮液中,该酯源自通式为 $H_{n2}B_nO_{201}$ 且 $n \le 3$ 的多砌酸。将得到的反应混合物在室温下搅拌 2~24 小时,并将包膜的变光粉 4 过滤和干燥。

下面将更加详细地解释本发明的实施方式,它们是代表本发明如何实施的

实施例。

实施例1

首先将溶于40.0ml 无水乙醇中的30.0g 正硅酸四乙基酮(TEOS)与0.864ml 0.1M 的 HCl 混合。在回流条件下将得到的反应混合物加热24h。接着通过蒸馏将未浓缩的TEOS和乙醇除去。

10.0g SrS:Bu 悬浮在 50.0ml 无水乙醇中,将预先已浓缩的 2.04g 的 TEOS 加入到此悬浮液中,并且将得到的混合物搅拌 15 分钟。真空蒸馏去除溶剂后,将所得的用 TEOS 包膜的 SrS:Eu 暴露在 80°C 温度下含有水蒸气的气氛中。SiO2 包膜层的厚度为 100mm。

10 表 1 表明将 SrS:Eu 荧光粉颗粒用厚度为 100 mm 的 SiO₂ 层包膜后其量子效 率仅稍有减小。

表 1: SrS:Eu 和用 SiO₂ 包膜的 SrS:Eu 的量子效率(Q.E.)、吸收率(Abs.)、以及表面组成。

	QE [%]	Abs. [%]	Sr [at.%]	S [at.%]	O [at.%]	Si	C [at %]
SrS:Bu	100	76.4	16.3	14.2			3.2
SiO ₂ -SrS:Bu	97	77.6			46.3	12.5	41.2

之后用发射蓝光的二极管 3 和包含用 SiO₂ 包膜的 SrS:Eu 荧光粉层 2 制作发光器件 1。为此,用聚丙烯酸酯透明层 5 环绕 InGaN/AlGaN 二极管 3。透明层 5 还包含有用 SiO₂ 包膜的 SrS:Eu 作为荧光粉 4。随后将发光器件 1 封装在环氧外壳 6 中。

实施例2

250 g 氨与 750 g 水混合,将 2 5 g 胶体硅酸钾溶液(硅酸钾的重量百分数为 15%)加入此混合物中。接着加入 60 g SrS:Bu,并且激烈搅拌得到的悬浮液。溶于 750ml 乙醇中的 10 ml 正硅酸四乙基酯溶液在少于 15 分钟的时间内滴入悬浮液中。所得的反应混合物在室温下搅拌 90 分钟。将包膜的 SrS:Bu 过滤并在 100℃下干燥。然后将包膜后的荧光粉再次悬浮在由溶于 750 g 水中的 250 g 氨与 2 5 g 胶体硅酸钾溶液组成的混合物中。将 1 升乙醇,然后是 500ml 乙醇中的 10 ml 正硅酸四乙基酯混合物陆续滴加到该悬浮液中。得到的反应混合物



在室温下搅拌 60 分钟。将用硅酸钾包膜的 StrS:Eu 过滤并在 100℃ 下干燥。

之后用发射蓝光的二极管 3 和包含用硅酸钾包膜的 SrS:Eu 荧光粉层 2 制作发光器件 1。为此,用聚丙烯酸酯透明层 5 环绕 InGaN/AIGaN 二极管 3。用硅酸钾包膜的 SrS:Eu 荧光粉层 2 作为荧光粉 4 涂覆在透明层 5 上。随后将发光器 5 件 1 封装在环氧外壳 6 中。

实施例3

将4.45g Al(NO₃)₃-9H₂O 溶解于1.25l 软化水中。将1.37g 85%的H₃PO₄和36.04g的尿素加入此溶液中。用0.2μm 的尼龙波膜过滤得到的混合物后,加入50g SrGa₂S₄:Eu。在90°C 下搅拌该悬浮液直至溶液的PH值为7。将悬浮液冷却至室温,过滤 AlPO₄包膜的 SrGa₂S₄:Eu 荧光粉,用软化水洗涤数次,然后在100°C下干燥1小时。

之后用发射蓝光的二极管 3 和包含用 AIPO, 包膜的 SrGa, S.; Eu 荧光粉层 2 制作发光器件 1。为此,用聚丙烯酸酯透明层 5 环绕 InGaN/AIGaN 二极管 3。透明层 5 还可包含 AIPO, 包膜的 SrGa, S.; Eu 作为荧光粉 4。随后将发光器件 1 封装在环氧外壳 6 中。

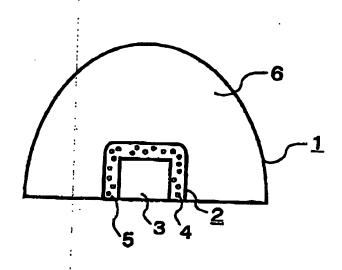
实施例4

1.0g Mg(NO₂)₂•6H₂O (3.9 毫摩尔) 溶解于 50ml 水中。8.0 g Y₃Al₂O₁₂:Ce 悬浮于 50ml 水中,接着将硝酸镁溶液加入此悬浮液中。激烈搅拌得到的 PH 值为 7.5 的悬浮液。用浓的氨溶液将悬浮液的 PH 值提高到 PH 值为 9.1,以产生 Mg(OH)₂沉淀。经 2 小时的激烈搅拌后,过滤包膜的荧光粉,在 80℃下干燥,并且最后在 250℃ 下煅烧 2 小时。

之后用发射蓝光的二极管 3 和包含 MgO 包膜的 Y₃AL₃O₁₂:Ce 的荧光粉层 2 制作发光器件 1。为此,用聚丙烯酸酯透明层 5 环绕 InGaN/ALGaN 二极管 3。 透明层 5 还可包含 MgO 包膜的 Y₃AL₃O₁₂:Ce 作为荧光粉 4。随后将发光器件 1 封装在环氧外壳 6 中。



说 明 附



图